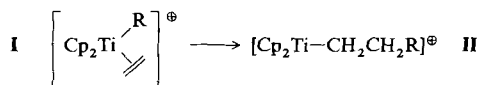


- [3] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* 7 (1988) 1148.
- [4] a) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7410; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willet, *ibid.* 109 (1987) 4111; c) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* 347 (1988) C9.
- [5] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2728.
- [6] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203.
- [7] [PhNMe<sub>2</sub>H]BPh<sub>4</sub> **2a**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C): Kation: δ = 2.92 (N-Me), 6.87 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.26 („t“, meta-H), 6.83 („t“, para-H); Anion: δ = 7.61 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.46 („t“, meta-H), 7.55 („t“, para-H). [nBuNH]BPh<sub>4</sub> **2b**: δ = 0.89, 1.10, 1.17, 2.13 (N-Bu), 7.44 (nicht aufgelöst, ortho-H), 7.09 („t“, meta-H), 6.95 („t“, para-H, J ≈ 7.3 Hz).
- [8] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [9] Die Koordination von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Lewis-acide Metallzentren ist z. B. für [CpM(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)PF<sub>6</sub>] [10] und [Pd(μ-O<sup>-</sup>TeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][Ag(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [11] bekannt.
- [10] W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch.* 33 B (1978) 1214.
- [11] T. D. Newbound, M. R. Colman, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3762.
- [12] Komplexe mit koordiniertem Ethen als Vorstufe zur Insertion in die Ti-C-σ-Bindung (I → II) wurden nicht gefunden. In Abwesenheit von d-Elektronen können Metalle der 4. Nebengruppe π-Komplexe durch Rückbindung nicht stabilisieren; es ist daher unwahrscheinlich, daß solche Spezies eine nachweisbare Lebensdauer besitzen. Für eine theoretische Behandlung des Ethen-Insertionsschritts siehe [1 d]. Die Anwesenheit von d-Elektronen führt in frühen Übergangsmetallen wegen Rückbindung mit hohem Energiegewinn zu einer hohen Insertionsbarriere: O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6148; *ibid.* 103 (1981) 4308.



- [13] Diese Beobachtung stimmt überein mit früheren Ergebnissen an einem Cp<sub>2</sub>TiMeCl/AlMeCl<sub>2</sub>-Katalysatorsystem, bei dem nur ein Teil der verfügbaren Ti-Me-Bindungen am Kettenaufbau teilnahm: G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* 40 B (1985) 158.
- [14] J. Haslam, H. A. Willis, D. C. M. Squirrel: *Identification and Analysis of Plastics*, 2. Aufl., Heyden, London 1980.
- [15] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149. Im Gegensatz dazu ergibt das thermisch labile Cp<sub>2</sub>TiPh<sub>2</sub>/Methylaluminoxan-System unterhalb -45 °C isotaktisches Polypropylen: J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.

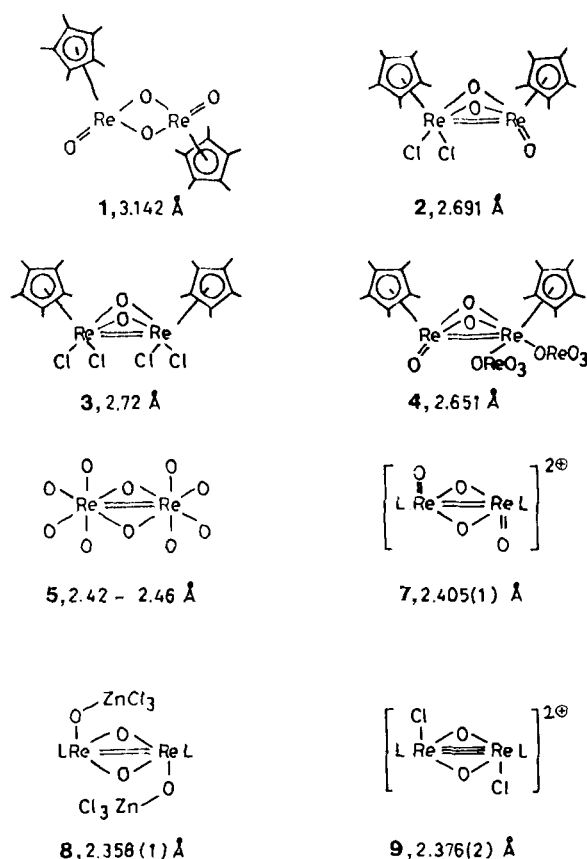
## Die Re-Re-Bindung in zweikernigen Di-μ-oxorheniumkomplexen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclononan\*\*

Von Georg Böhm, Karl Wieghardt\*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung unserer Vorstellungen über Metall-Metall-Mehrfachbindungen in zweikernigen Komplexen haben Rheniumverbindungen eine herausragende Rolle gespielt<sup>[1]</sup>. So ist das [Re<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>-Ion das Lehrbuchbeispiel für eine ungestützte M-M-Vierfachbindung (Re-Re 2.24 Å)<sup>[2]</sup>. In zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Liganden ist

die Identifizierung einer M-M-Bindung problematisch – vor allem, wenn die formale Bindungsordnung klein ist. M-M-Doppelbindungen sind bisher nur wenige charakterisiert worden<sup>[1]</sup>. Rhenium(v) hat eine d<sup>2</sup>-Elektronenkonfiguration und ist daher zur Bildung von M-M-Doppelbindungen prädestiniert. In den vergangenen Jahren haben Herrmann et al. eine Serie zweikerniger Re<sup>V</sup>-Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert<sup>[3]</sup>. Dabei wurde eine ungewöhnliche Variationsbreite des Re-Re-Abstandes in Komplexen mit dem Strukturelement [Re<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> beobachtet: **1**<sup>[3a]</sup> hat ein planares Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst und keine Re-Re-Bindung, während **2**, **3** und **4** ein gefaltetes Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst mit einer Re-Re-Doppelbindung aufweisen<sup>[3]</sup> (Schema 1). In den Strukturen von Nd<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>11</sub><sup>[4a]</sup> und La<sub>6</sub>Re<sub>4</sub>O<sub>18</sub><sup>[4b]</sup> im Kristall wurden kantenverknüpfte dimere Einheiten **5** mit Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Gerüst und den bisher kürzesten Re<sup>V</sup>-Re<sup>V</sup>-Abständen von 2.42 bzw. 2.46 Å gefunden. Zweikernige Koordinationsverbindungen des Typs **5** waren bisher unbekannt.



Schema 1. Strukturformeln der Verbindungen 1–5 und 7–9 mit Angabe der Re-Re-Abstände.

Wir haben in den letzten Jahren wiederholt auf die strukturelle und chemische Verwandtschaft der Organometallfragmente CpM und Cp\*M (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub><sup>-</sup>) mit dem klassischen, isoelektronischen Fragment LM hingewiesen, in dem L das cyclische Triamin 1,4,7-Triazacyclononan (oder dessen N-trimethyliertes Derivat) ist. So kann z. B. das Kation [LReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[5]</sup> ganz analog zu [Cp\*ReO<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[6]</sup> durch oxidative Decarbonylierung des entsprechenden Carbonylkomplexes (hier [LRe(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>[7]</sup>) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt werden. Wir haben nun zwei zweikernige Analoga zu Herrmanns Verbindungen 1–4 synthetisiert und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt.

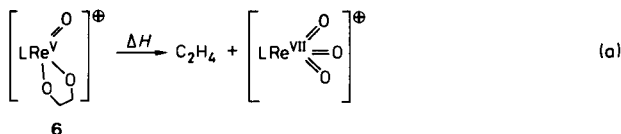
[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. G. Böhm  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum  
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Umsetzung von Ethylenglycol,  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]^{[8]}$  und **L** in THF führt zu einem blaßvioletten Niederschlag von **6Cl**, das in Wasser durch Zugabe von NaBr oder NaI



in das violette Bromid bzw. Iodid umgewandelt werden konnte. Zu **6** analog ist  $[\text{Cp}^*\text{ReO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]^{[9]}$ ; wie dieses spaltet **6I** beim trockenen Erhitzen quantitativ Ethylen ab; daneben entsteht farbloses  $[\text{LRe}^{\text{VII}}\text{O}_3]\text{I}$  [Gl. (a)]. Die Diffe-



rentialthermoanalyse von **6I** · H<sub>2</sub>O zeigt einen Peak bei 144 °C (Abgabe von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O). Abbildung 1 gibt die Struktur des Kations<sup>[10]</sup> in Kristallen von **6Br** · H<sub>2</sub>O wieder; das  $[\text{ReO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]^{\oplus}$ -Fragment ist dem in  $[\text{Cp}^*\text{ReO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)]^{[9]}$  sehr ähnlich.

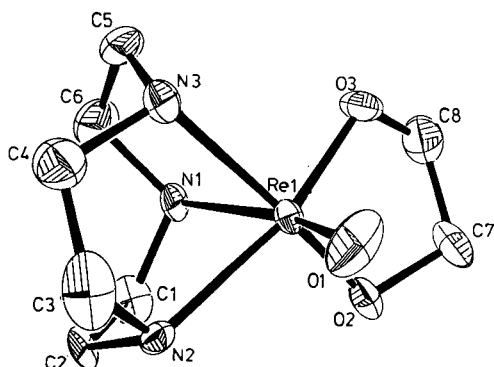
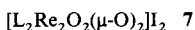


Abb. 1. Struktur des Kations in **6Br** · H<sub>2</sub>O. Wichtige Abstände [Å]: Re1-N1 2.27(1), Re1-N2 2.175(11), Re1-N3 2.18(1), Re1-O1 1.702(15), Re1-O2 1.93(1), Re1-O3 1.939(9), C7-C8 1.51(2), C8-O3 1.42(2), C7-O2 1.45(2).

Wird **6I** · H<sub>2</sub>O in wäßriger Lösung unter Argon mit Zinkamalgam bei 40 °C reduziert, entsteht eine grünbraune Lösung, aus der nach Abtrennung von Zn/Hg, Luftoxidation und Zugabe von NaI violette Kristalle von **7** ausfallen. Wird



eine wäßrige Lösung von ZnCl<sub>2</sub> und NaCl (1 : 2) so lange mit CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H versetzt, bis keine Trübung mehr entsteht, und dann **7** zugeben, kristallisieren aus der klaren, grünbraunen Lösung innerhalb von 2 d dunkelbraune Kristalle von **8**.

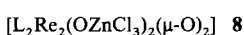


Abbildung 2 zeigt die Struktur des Dikations in **7** und Abbildung 3 die des Neutralkomplexes **8**<sup>[10]</sup>. In **7** sind zwei Re<sup>V</sup>-Ionen durch zwei Oxobrücken verbunden; der Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring ist eben. Jedes Re<sup>V</sup>-Ion weist einen terminalen Oxo- und einen dreizähligen, facial koordinierenden Aminliganden auf. Der Re-Re-Abstand ist mit 2.405(1) Å sehr kurz.

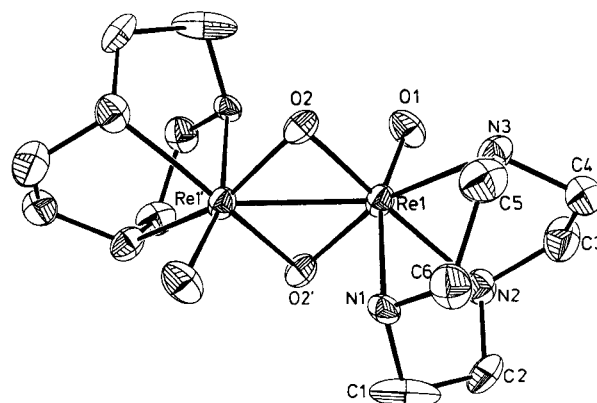


Abb. 2. Struktur des Dikations in **7**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re1-Re1' 2.405(1), Re1-O1 1.779(8), Re1-O2 1.933(10), Re1-N1 2.215(9), Re1-N2 2.16(1), Re1-N3 2.17(1), Re1-O2' 1.96(1), O2...O2' 3.07(1); Re1-O2-Re1' 76.2(4), O2-Re1-O2' 103.8(4).

Interessanterweise ist die Struktur von **8** ganz ähnlich. Daß die beiden terminalen Oxoliganden zusätzlich jeweils an ein ZnCl<sub>3</sub><sup>−</sup>-Fragment gebunden sind, führt zu einer drastischen Zunahme des terminalen Re=O-Abstandes in **8** und zu einer Abnahme des Re-Re-Abstandes auf 2.358(1) Å.

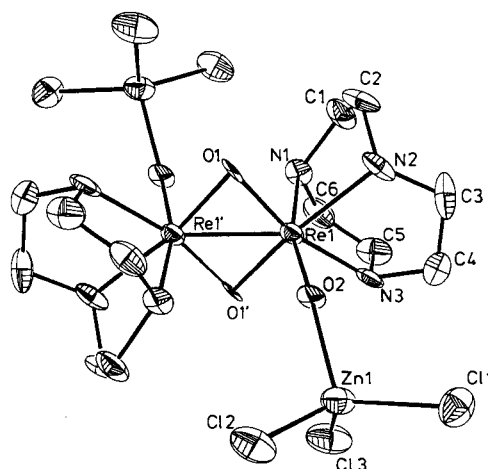
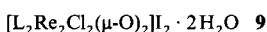


Abb. 3. Struktur des Neutralkomplexes **8**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re1-Re1' 2.358(1), Re1-O1 1.910(9), Re1-O1' 1.926(9), Re1-O2 2.075(8), Re1-N1 2.14(1), Re1-N2 2.19(1), Re1-N3 2.14(1), Zn1-Cl1 2.270(4), Zn1-Cl2 2.257(5), Zn1-Cl3 2.219(5), Zn1-O2 1.994(8); Re1-O1-Re1' 75.9(3), O1-Re1-O1' 104.1(3), Re1-O2-Zn1 137.1(5).

Ursache ist wahrscheinlich die geringere π-Donorfähigkeit des Cl<sub>3</sub>Zn-substituierten O-Atoms. Die besetzten p-Orbitale des Oxoliganden können mit den unbesetzten σ\*- und π\*-Orbitalen der Re-Re-Bindung überlappen und diese in **7** stärker schwächen als in **8**<sup>[11]</sup>. Der Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ring in **8** ist ebenfalls planar; die Re-μ-O-Abstände von 1.933(10) Å in **7** und 1.910(9) Å in **8** sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich. Die analogen Abstände in **1–5** sind im gleichen Bereich.

Wird eine Lösung von **6I** · H<sub>2</sub>O in 0.5 M HCl unter Rückfluß 3 h erhitzt und nach Abkühlen mit NaI versetzt, kristallisieren innerhalb von 2 d schwarze Kristalle von **9** neben



farblosen von  $[\text{LReO}_3]\text{I}$ . **9** ist eine dimere Re<sup>IV</sup>(d<sup>3</sup>)-Verbindung. Abbildung 4 zeigt die Struktur des Kations in **9**<sup>[10]</sup>;

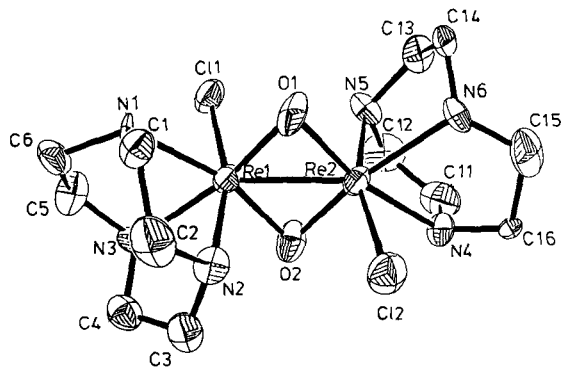
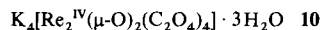


Abb. 4. Struktur des Dikations in **9**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Re1-Re2 2.376(2), Re1-Cl1 2.385(7), Re1-O1 1.94(2) Re1-O2 2.00(2), Re1-N1 2.24(2), Re1-N2 2.12(2), Re1-N3 2.21(2), Re2-Cl2 2.391(8), Re2-O1 1.99(2), Re2-O2 1.95(2), Re2-N4 2.22(2), Re2-N5 2.13(2), Re2-N6 2.22(2); Re1-O1-Re2 74.2(6), Re1-O2-Re2 73.9(7), O1-Re1-O2 105.9(7), O1-Re2-O2 106.0(7).

wiederrum liegt ein planares  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Gerüst vor; jedes  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Ion hat einen  $\text{Cl}^-$ -Liganden terminal gebunden. Der  $\text{Re}^{\text{IV}}$ - $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Abstand ist mit 2.376(2) Å nahezu ebenso kurz wie im Anion von **10** (2.362(1) Å)<sup>[12]</sup>.



In oktaedrischen, kantenverknüpften Komplexen können zwischen den Metall-Ionen eine  $\sigma$ -, eine  $\pi$ - und eine  $\delta$ -Metall-Metall-Bindung gebildet werden<sup>[11, 13]</sup>. Für **7** und **8** ergibt sich formal eine Re-Re-Doppelbindung ( $\sigma^2\pi^2$ ) und für **9** eine Dreifachbindung ( $\sigma^2\pi^2\delta^2$ )<sup>[18]</sup>. In den von uns früher beschriebenen Komplexen *anti*- $[\text{L}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}^{\text{V}}$ <sup>[14a]</sup>,  $\text{W}^{\text{V}}$ <sup>[14b]</sup>) wurde eine M-M-Einfachbindung (2.56 Å) und ein planarer  $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Ring beobachtet; in den *syn*-Isomeren mit *gefaltetem*  $\text{M}_2\text{O}_2$ -Ring ist der M-M-Abstand genauso groß.  $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cl}_2]^{2+}$ <sup>[15]</sup> ist isoelektronisch mit **9**; der Mo-Mo-Abstand beträgt 2.501(3) Å; er entspricht einer Dreifachbindung. In den elektronenreicheren Organometallkomplexen **2–4** beträgt der Re-Re-Abstand bis etwa 2.7 Å, aber er ist noch im Bereich der Re-Re-Doppelbindungslänge.

Unklar bleibt demnach die Ursache für das Fehlen der Re-Re-Bindung in **1**. Die Tatsache, daß die Oxobrücken an starken H-Brücken zu  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen beteiligt sind, kann die enorme Abstandszunahme nicht erklären, da selbst  $\text{M}_2(\mu\text{-OH})_2$ -Komplexe starke M-M-Bindungen aufweisen können. Die theoretische Analyse von *Bursten et al.*<sup>[16]</sup> der relativen Stabilität von planaren gegenüber gefalteten  $\text{M}_2\text{O}_2$ -Ringen in  $[\text{Cp}_2^*\text{M}_2\text{O}_4]^-$ -Komplexen ist für die Komplexe **7–9** nicht relevant, da in der klassischen Verbindung *syn*- $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$  und in ihrem Organometall-Pendant *syn*- $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_2(\mu\text{-O})_2]^{17}$  eine kurze Mo-Mo-Einfachbindung beobachtet wird (Mo-Mo 2.555(1) bzw. 2.587(1) Å). Beide Komplexe haben einen gefalteten  $\text{M}_2\text{O}_2$ -Ring. Des weiteren ist im Komplex *anti*- $[\text{L}_2\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}^{\text{V}}$ ) mit planarem  $\text{M}_2\text{O}_2$ -Ring der M-M-Abstand ebenso groß.

### Experimentelles

**6X** ·  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ): Zu 60 mL einer Lösung von wasserfreiem THF, 0.52 g (4.02 mmol) **L** und 0.19 g (3.06 mmol) über Molekularsieb getrocknetem Ethylenglycol wurden unter Argon 1.57 g (1.88 mmol)  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[8]</sup> gegeben. Nach 3 h Rühren bei 20 °C wurde der blaßviolette Niederschlag von **6Cl** abfiltriert und **6** aus wenig  $\text{H}_2\text{O}$  durch Zugabe von NaBr oder NaI als Bromid bzw. Jodid kristallisiert (Ausbeute ca. 75%). IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 961$  (Re = O), 654 und 615  $\text{cm}^{-1}$  (Re-OC). UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 546(29).

**7**: 0.27 g (0.50 mmol) **6I** ·  $\text{H}_2\text{O}$  wurden in 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Argon über Zn/Hg bei 40 °C 3 h gerührt. Anschließend wurde die grünbraune Lösung

von Zn/Hg abgetrennt und an Luft bei 20 °C 24 h gerührt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv violett. Nach Zugabe von 5 mL einer gesättigten wäßrigen NaI-Lösung fiel ein violetter, mikrokristalliner Niederschlag von **7** aus. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle entstanden aus einer bei 50 °C gesättigten, wäßrigen Lösung durch langsames Abkühlen (Ausbeute 60%). IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 818$  und 794 (Re = O), 729  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Re}_2\text{O}_2$ ). UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , bezogen auf den Zweikernkomplex]) = 556 (1560), 730 (300).

**8**: Zu 20 mL einer wäßrigen Lösung von 0.82 g (6.01 mmol)  $\text{ZnCl}_2$  und 0.70 g (11.98 mmol) NaCl wurde soviel 0.1 M  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  getropft, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zugabe von 0.47 g (0.50 mmol) **7** wurde 3 h bei 30 °C gerührt. Aus der klaren, grünbraunen Lösung kristallisierten innerhalb von 2 d dunkelbraune Kristalle von **8** (Ausbeute 0.21 g, 40%). IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 712$  ( $\text{Re}_2\text{O}_2$ ), 555, 535  $\text{cm}^{-1}$  (Zn-O) oder (Re-OZn).

**9**: 0.27 g (0.50 mmol) **6I** ·  $\text{H}_2\text{O}$  wurden in 20 mL 0.5 M HCl unter Rückfluß 3 h erhitzt. Nach Abkühlen dieser Lösung auf 20 °C und Zugabe von 1.5 g (10.01 mmol) NaI kristallisierten innerhalb von 2 d schwarze Kristalle von **9** neben farblosen von  $[\text{LReO}_3]$ . Die schwarzen Kristalle wurden manuell aussortiert und aus wenig 0.5 M HCl umkristallisiert (Ausbeute 0.15 g, 30%). IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 694$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Re}_2\text{O}_2$ ). UV/VIS (1 M NaCl):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]) = 461 (4500), 520(Sh), 621 (272), 757 (217).

**7**, **8** und **9** sind diamagnetisch (Faraday-Methode). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Halogen).

Eingegangen am 23. Januar 1990 [Z 3754]

- [1] a) F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1981; b) A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* 12 (1988) 337.
- [2] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Magne, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science (Washington)* 145 (1964) 1305.
- [3] a) W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 297; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.
- [4] a) K. A. Wilhelm, E. Lagervall, O. Müller, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3406; J.-P. Besse, G. Baud, R. Chevalier, M. Gasparin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 3532.
- [5] K. Wiegardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1659.
- [6] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [7] C. Pomp, S. Drücke, H.-J. Küppers, K. Wiegardt, C. Krüger, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 299.
- [8] N. P. Johnson, C. J. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 1054.
- [9] W. A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 462.
- [10] Kristallstrukturanalysen: **6Br** ·  $\text{H}_2\text{O}$ : monokline Raumgruppe  $P2_1$  ( $C_2^1$ ; Nr. 4),  $a = 7.248(5)$ ,  $b = 13.562(6)$ ,  $c = 7.349(9)$  Å,  $\beta = 113.97(5)^\circ$ ,  $V = 660.09$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.37$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.048$ ;  $R_w = 0.042$  für 2584 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . – **7**: monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_2^1$ ),  $a = 6.815(4)$ ,  $b = 11.362(9)$ ,  $c = 14.721(9)$  Å,  $\beta = 90.43(5)^\circ$ ,  $V = 1139.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.76$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.050$ ;  $R_w = 0.046$  für 2648 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . – **8**: monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $C_2^1$ ),  $a = 8.101(5)$ ,  $b = 18.27(1)$ ,  $c = 9.463(4)$  Å,  $\beta = 100.53(4)^\circ$ ,  $V = 1377$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.50$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.055$ ;  $R_w = 0.048$  für 2704 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . – **9**: orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$  ( $D_{2h}^{10}$ ),  $a = 11.617(8)$ ,  $b = 15.782(8)$ ,  $c = 28.40(1)$  Å,  $V = 5206.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 2.61$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung;  $R = 0.052$ ;  $R_w = 0.046$  für 2297 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54513, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667.
- [12] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 1594.
- [13] S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4555.
- [14] a) K. Wiegardt, M. Hahn, J. Weiss, W. Swiridoff, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 491; b) P. Schreiber, K. Wiegardt, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2111.
- [15] K. Wiegardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 94.
- [16] B. E. Bursten, R. H. Clayton, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2846.
- [17] H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot, J.-F. Petignani, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 327.
- [18] Eine  $\sigma^2\pi^2\delta^2$ -Elektronenkonfiguration, wie sie für  $[(\text{H}_2\text{edta})\text{Re}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Re}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  mit einem Tc-Tc-Abstand von 2.33 Å vorgeschlagen wurde (H. B. Bürgi, G. Anderegg, P. Blauenstein, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3829), ist für **9** ebenfalls denkbar.